

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 61138647 A

(43) Date of publication of application: 26 . 06 . 86

(51) Int. Cl.

C08K 3/34

(21) Application number: 58280635

(22) Date of filing: 11 . 12 . 84

(71) Applicant: KANEBO LTD HAGIWARA ZENJI

(72) Inventor: NOHARA SABURO
HAGIWARA ZENJI

(54) ALGICIDAL POLYMER

(57) Abstract:

PURPOSE: A polymeric material in the form of nets or sheets that is composed of specific zeolite solid particles holding metal ions which have algicidal actions by ion exchange and an organic polymer, thus preventing barnacles and algae from sticking to or growing on the sheets and nets.

CONSTITUTION: Solid particles of zeolite which has more

than 150m²/g of specific surface area, less than 14, preferably less than 11 of SiO₂/Al₂O₃ molar ratio and holds metal ions with algicidal action such as tin, lead or mercury (A-type zeolite or X-type zeolite) are added to an organic polymer and the mixture is molded, then subjected to ion exchange. The content of the zeolite solid particles is 0.01W50wt%, preferably 0.05W40wt%, while the metal content in the metal zeolite is less than 30wt%, preferably 0.01W10wt%.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-138647

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 K 3/34

識別記号

CAG

庁内整理番号

6681-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 防藻性高分子体

⑯ 特 願 昭59-260035

⑰ 出 願 昭59(1984)12月11日

⑱ 発 明 者 野 原 三 郎 西宮市高座町13番10号
⑲ 発 明 者 萩 原 善 次 草津市橋岡町3番地の2
⑳ 出 願 人 織 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号
㉑ 出 願 人 萩 原 善 次 草津市橋岡町3番地の2
㉒ 代 理 人 弁理士 江 崎 光 好 外2名

明 細 書

1 発明の名称

防藻性高分子体

2 特許請求の範囲

1. ゼオライト系固体粒子と有機高分子体とからなり、

該ゼオライト系固体粒子が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積及び1.4以下の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有し、

かつ該ゼオライト系固体粒子の少なくとも1部が防藻作用を有する金属イオンをイオン交換保持していることを特徴とする防藻性高分子体。

2. ゼオライト系固体粒子がA-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライト又はモルブナイトから構成されている特許請求の範囲第1項記載の高分子体。

3. 殺菌作用を有する金属イオンがスズ、鉛、水銀から成る群より選ばれた1種または2種以上の金属イオンである特許請求の範囲第1

項記載の高分子体。

4. ゼオライト系固体粒子の含有量が0.01～50重量%（無水ゼオライト基準）である特許請求の範囲第1項記載の高分子体。

5. 網、シート、繊維又は被覆材の形である特許請求の範囲第1項記載の高分子体。

3 発明の詳細な説明

本発明は、防藻性を有する高分子体に関し、より詳しくは藻及びフジツボ等の付着を防止した網、シート、繊維、被覆材などの形の高分子体に關する。

漁網あるいは船体など、水に浸かる物体の表面にアオサなどの藻及びフジツボなどが付着し、網の使用及び船舶の運行に悪影響を及ぼす。これら植物性及び動物性付着物の付着を防ぐ方法として、 Cu_2O を含有する塗料を船体に塗る方法が知られている。 Cu_2O の代りに有機ヒ素、有機水銀、有機鉛、有機スズを用いることも知られている。この方法においては、これら防汚剤が塗膜から少しずつ溶出してきて作用する

のであるが、効果を示すに十分な量でかつ一方、効果の長期間持続のために少ない量で溶出させることは困難であつた。

本発明は、かかる付着物の付着を顯著に防止し、かつその効果が持続する性質を有する高分子体を提供する。本発明の高分子体は藻などの植物性付着物のみならずフジツバなどの動物性付着物の付着をも防止できるが、かかる性質を以下では簡単化のために単に「防藻性」と云う。

すなわち本発明は

ゼオライト系固体粒子と有機高分子体とからなり、

該ゼオライト系固体粒子が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積及び1.4以下の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有し、

かつ該ゼオライト系固体粒子の少くとも1部が防藻作用を有する金属イオンをイオン交換保持していることを特徴とする防藻性高分子体

である。

子の比表面積は $150 \text{ m}^2/\text{g}$ （無水ゼオライト基準）以上であつて、ゼオライト構成成分の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は1.4以下好ましくは1.1以下でなければならない。

本発明で使用する防藻作用を有する金属イオンたとえばスズ、鉛、水銀、銅、銀および亜鉛、好ましくはスズ、鉛、および水銀の水溶性塩類の溶液は、本発明で限定しているゼオライトとは容易にイオン交換するので、かかる現象を利用して必要とする上記の金属イオンを単独または混合型でゼオライトの固定相に保持させることが可能であるが、金属イオンを保持しているゼオライト系粒子は、比表面積が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、かつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.4以下であるという二つの条件を満たさなければならない。もしそうでなければ効果的な防藻作用を達成する目的物が得られないことが判つた。これは、長期に防藻性を発揮するのに必要なだけの金属イオンの絶対量が不足するためであると考えられる。つまり、ゼオライトの交換基の量、交換速度、アク

本発明において防藻効果は、アルミノシリケートよりなる天然または合成ゼオライトのイオン交換可能な部分に防藻効果を持つ金属イオンの1種又は2種以上を保持しているゼオライト系固体粒子により達成される。防藻効果のある金属イオンの好適例として Sn 、 Pb 、 Hg 、 Ag 、 Cu 、 Zn が挙げられる。 Sn 、 Pb 、 Hg が好ましい。従つて上記目的に対して防藻性のある上記金属の単独または混合型の使用が可能である。

ゼオライトは一般に三次元的に発達した骨格構造を有するアルミノシリケートであつて、一般には Al_2O_3 を基準にして $\text{XM}_{1/2}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \gamma \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ で表わされる。 M はイオン交換可能な金属イオンを表わし、通常は1価〜2価の金属であり、 n はこの原子価に対応する。一方 X および γ はそれぞれ金属酸化物、シリカの係数、 z は結晶水の数を表わしている。ゼオライトは、その組成比及び細孔径、比表面積などの異なる多くの種類のものが知られている。

しかし本発明で使用するゼオライト系固体粒

セシビリタイなどの物理化学的性質に帰因するものと考えられる。

従つて、モレキュラーシーブとして知られている $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の大きなゼオライトは、本発明において全く不適当である。

また $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.4以下のゼオライトにおいては、防藻作用を有する金属イオンを均一に保持させることが可能であり、このためにかかるゼオライトを用いることにより初めて十分な防藻効果が得られることが判つた。加えて、ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.4を超えるシリカ比率の高いゼオライトの耐酸、耐アルカリ性は SiO_2 の増大とともに増大するが、一方これの合成にも長時間を要し、経済的にみてもかかる高シリカ比率のゼオライトの使用は得策でない。前述した $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.4$ の天然または合成ゼオライトは本構造物の通常考えられる利用分野では、耐酸性、耐アルカリ性の点よりみても充分に使用可能であり、また経済的にみても安価であり得策である。この意味からも

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は1.4以下でなければならない。

本発明で使用する $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が1.4以下のゼオライト素材としては天然または合成品の何れのゼオライトも使用可能である。例えば天然のゼオライトとしてはアナルシン(Anal-cime: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.6 \sim 5.6$)、チャバサイト(Chabasite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.2 \sim 6.0$ および $6.4 \sim 7.6$)、クリノプテロライト(Olinoptilolite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.5 \sim 10.5$)、エリオナイト(Erionite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.8 \sim 7.4$)、フオジャサイト(Faujasite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.2 \sim 4.6$)、モルデナイト(mordenite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.34 \sim 10.0$)、フィリップサイト(Phillipsite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6 \sim 4.4$)等が挙げられる。これらの典型的な天然ゼオライトは本発明に好適である。一方合成ゼオライトの典型的なものとしてはA-型ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.4 \sim 2.4$)、X-型ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \sim 3$)、Y-型ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3 \sim 6$)、モルデナイト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9 \sim 10$)等が挙げられるが、これらの合成ゼオライトは本発明のゼオライト素材として好適である。特に好ましいものは、合成のA-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライト及び合成又は天然のモルデナイトである。

ゼオライトの形状は微小粉末粒子状が好ましく、粒子径は高分子体の形状及び用途に応じて適宜選べばよい。厚みのある成型体、例えば各種容器、パイプ、あるいは太ゲニールの繊維・網等へ適用する場合は数ミクロン～数10ミクロンあるいは数100ミクロン以上でよく、一方細ゲニールの繊維や薄いシートに成型する場合は粒子径が小さい方が好ましく、例えば5ミクロン以下、特に2ミクロン以下であることが望ましい。

本発明において高分子体の形状は典型的には網、シート、繊維、被覆材、容器などであるが、これらに限定されるものではない。ここで被覆材とは塗膜あるいは塗膜を作るための塗料をも

中に占める割合は0.01～50重量%（無水ゼオライト基準）である。前記の下限值以下の場合には防湿効果の点で不満足である。一方前記の上限値を越えても防湿効果はほぼ不変である上に、高分子体の物性変化が大きくなり好ましくない。かかる観点からより好ましい含有量範囲は0.05～40重量%であり、さらに本発明の高分子体が繊維体である場合には、0.05～10重量%の範囲が好適である。

金属イオンはゼオライト系固体粒子にイオン交換反応により保持されなければならない。イオン交換によらず単に吸着あるいは付着したものでは防湿効果およびその持続性が不充分である。金属イオンを保持させる方法として本発明者らは2つの方法が可能であることを見出した。第1の方法は防湿作用を有する金属-ゼオライトを有機高分子体に添加混合する方法であり、第2の方法はゼオライトを有機高分子体に添加混合し成型した後高分子成型体をイオン交換処理して、防湿作用を有する金属イオンを高分子

包含する意味である。高分子体自体は合成あるいは半合成の有機高分子であり、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリステレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリアセタール、ABS樹脂、アクリル樹脂、ふつ素樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマーなどの熱可塑性合成高分子、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の熱硬化性合成高分子、レーヨン、キュブラ、アセタート、トリアセタートなどの再生又は半合成高分子などが挙げられ、典型的にはポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンである。

本発明のゼオライト粒子含有高分子体は、かかるゼオライト系固体粒子と有機高分子体とからなるものであつて、該ゼオライト系固体粒子の少なくとも1部が防湿作用を有する金属イオンを保持している。ゼオライト系固体粒子が全体

中に占める割合は0.01～50重量%（無水ゼオライト基準）である。前記の下限值以下の場合には防湿効果の点で不満足である。一方前記の上限値を越えても防湿効果はほぼ不変である上に、高分子体の物性変化が大きくなり好ましくない。かかる観点からより好ましい含有量範囲は0.05～40重量%であり、さらに本発明の高分子体が繊維体である場合には、0.05～10重量%の範囲が好適である。

体内のゼオライトに保持せしめる方法である。

まず本発明方法の第1の方法について説明する。この方法は防漏作用を有する金属-ゼオライトを利用するものであつて、該金属-ゼオライトは、前述の如く、イオン交換反応を利用して調製することが可能である。

本発明で定義した各種のゼオライトを本発明のA₂-ゼオライトに転換する場合を例にとると、通常A₂-ゼオライト転換に際しては硝酸銀のような水溶性銀塩の溶液が使用されるが、これの濃度は過大にならない方が好ましい。例えばA-型またはX-型ゼオライト(ナトリウム型)をイオン交換反応を利用してA₂-ゼオライトに転換する際に、銀イオン濃度が大であると(例えば1~2 MAgNO₃使用時は)イオン交換により銀イオンは固相のナトリウムイオンと置換すると同時にゼオライト固相中に銀の化合物等が沈殿析出する。この酸化銀は、防漏性の長期持続的発揮に寄与しないので、無駄である。

かかる過剰銀のゼオライト相への析出を防止

準)中に占める金属の量は、30重量%以下であり、好ましくは0.1~10重量%、特に0.1~5重量%である。

次いで、かかる金属ゼオライトを有機高分子体へ前述の含有量となる如く添加混合して本発明の組成物を得る。金属-ゼオライトに対する防漏作用を有する金属の量(A wt%とする)及び組成物に対する金属-ゼオライトの量(B wt%)はいずれも防漏効果に関係し、Aが多ければBは少なくてよく、逆にAが少いとBを多くする必要がある。防漏効果を有効に発揮せしめる為にはA×Bの値が0.1以上、好ましくは0.1以上となるように調整することが望ましい。一般に、Ba、Pb、Hg、Agは、Cu、Znに比べて約半分の量で同じ効果を与える。金属イオン含有ゼオライトの添加混合の時期および方法は特に限定されるものではない。例えば原料モノマーに添加混合后重合する方法、反応中間体に添加混合する方法、重合終了時のポリマーに添加混合する方法、ポリマーペレットに添加混合して

するためには銀溶液の濃度をより希釈状態例えば0.3 MAgNO₃以下に保つことが必要である。もつとも安全なAgNO₃の濃度は0.1 M以下である。かかる濃度のAgNO₃溶液を使用した場合には得られるA₂-ゼオライトの比表面積も転換素材のゼオライトとほぼ同等であり、防漏効果が長期に最適条件で発揮できることが判つた。

銀以外の金属イオンによるイオン交換においても、ゼオライトにイオン交換せずに単に沈積することを防ぐ意味で、上記の事が妥当する。

イオン交換反応をバッチ法で実施する際には適宜の濃度を有する塩類溶液を用いてゼオライト素材の浸漬処理を実施すればよい。ゼオライト素材中への金属含有量を高めるためにはバッチ処理の回数を増大すればよい。一方、塩類溶液を用いてカラム法によりゼオライト素材を処理する際には吸着塔にゼオライト素材を充填し、これに塩類溶液を通過させれば容易に目的とする金属-ゼオライトが得られる。

上記の金属-ゼオライト(無水ゼオライト若

成型する方法、成型用ドープ例えば紡糸原液へ添加混合する方法などがある。以下では簡単のために、これらの方法を単に「有機高分子体に添加混合する」と云う。要は用いる高分子体の性質、工程上の特徴などに応じて最適の方法を採用すればよい。通常、成型直前に添加混合する方法が好適である。しかし良好な粒子の分散のためにモノマーに添加混合することが好ましい場合もある。また該金属-ゼオライトは高分子体に添加する前に要すれば乾燥処理を行う。乾燥条件は常圧又は減圧下100~500℃の範囲で適宜選べばよい。好ましい乾燥条件は減圧下100~350℃である。

次に、第2の方法について説明する。第2の方法はイオン交換処理の時期が異なるものの、基本的には第1の方法に準ずるところが多い。まず、上述で定義したゼオライトをイオン交換処理せずに高分子体へ添加混合する。ゼオライトの含有量範囲は第1の方法と同じである。添加混合の時期および方法は特に限定されるもの

ではない。第1の方法と同様に高分子体の原料調製から成型迄の任意の段階で添加混合すればよい。また、ゼオライトを乾燥する必要があるならば、前述の方法に準ずればよい。第2の方法ではこうして得たゼオライト含有高分子体を成型体となした後イオン交換処理する。成型体の種類・形状は特に限定されるものではなく、例えばペレットなどの中間成型体でもよく、また最終製品の形となつてもよい。イオン交換効果を高めるためには比表面積の大きい成型体が好適である。従つて直径や厚みの小なる成型体が好ましく、例えば粒状体、フィルムあるいは繊維などが好適である。イオン交換処理の方法は基本的には前述したゼオライトのイオン交換処理の方法に準ずるものであつて、ゼオライト含有高分子成型体を、防藻作用を有する金属の水溶性塩類の溶液で処理する。この場合、金属塩の濃度範囲は、第1の方法に関して述べたところと同じである。処理方式としてはバッチ式、連続式のいずれもが可能である。金属イオンの

保持量を高めるためにはバッチ処理の回数を増大するか連続式の場合は処理時間を長くとればよい。

第2の方法は高分子体内に閉じこめられたゼオライトがなおイオン交換能力を保持していること、そして適切なイオン交換処理によれば該ゼオライトに防藻作用を有する金属イオンを保持せしめ得るという2つの発見に基づいている。高分子体内のゼオライトのどの程度の割合がイオン交換されるかは、各々の高分子体の性質に左右される。比較的親水性の高い高分子体の場合は水の浸透に伴ない金属イオンが内部迄浸透するので、高分子体内部のゼオライトもイオン交換される。しかし疎水性の高分子体であつても表面付近のゼオライトはかなりの割合でイオン交換されることが分つた。本発明の粒子含有高分子体の殺菌力は主として成型体の表面付近の金属イオンに依存すると考えられるので、表面付近のゼオライトのみが防藻性金属イオンを保持していても何ら問題はなはいばかりか、防藻性

金属イオンの利用率という観点からは効率のよい方法である。いずれの場合にあつても、ゼオライトの容量(無水ゼオライト基準)に対する防藻作用を有する金属の割合は、第1の方法について述べたところと同じである。

ゼオライト粒子含有高分子体中のゼオライトの含有量(B wt%)と、イオン交換処理によりゼオライトに保持される金属イオンの金属-ゼオライトに対する量(A wt%)とは、第1の方法で述べたのと同様に防藻効果の大きさに関係し、Bが多い場合はAは少なくてよく、逆にBが少ない場合はAを多くする必要がある。A×Bの値は0.01以上、好ましくは0.1以上となるように調整することが望ましい。

本発明で定義したゼオライトと、防藻性金属イオンとの結合力は、活性炭やアルミナ等の吸着物質に単に物理吸着により保持させる方法と異なり、極めて大きい。従つてかかる金属ゼオライトを含有する高分子体の強力な防藻作用と、その長時間持続性は本発明の特長的利点とし

て特記すべきものである。本発明の如く限定したゼオライトは、防藻作用を有するBa、Fe、Hf、Ag、CuおよびZnとの反応性が大きい利点がある。例えばA-型ゼオライト、E-型ゼオライト、エ-型ゼオライト、チャバサイト中のイオン交換可能な金属イオン(M⁺)は容易に上記金属イオンとイオン交換を行なつて、ゼオライトの母体中に防藻性金属イオンを保持し、且つその保持能が高い。また本発明の如く限定したゼオライトは、上記金属イオンに対する選択吸着性が大きい利点がある。かかる事実本発明のゼオライト粒子含有高分子体を防藻目的で種々の金属イオンを含有する液体、とくに海水中で使用する時でも上記防藻性金属イオンがゼオライト母体中に安定に長期間保持され、防藻作用が長期間持続されることを意味している。

加えて、本発明の如く限定したゼオライトは、その交換容量が大きく、防藻作用を有する金属イオンの保持量を大きくしうる利点がある。

また本発明で定義したゼオライトは高分子体

の物性を劣化させることが少く、高分子体の種類を広く選択できる。

そして本発明のゼオライト粒子含有高分子体は高分子体を主体としているため、様々な形状、大きさに成型することが可能である。例えばフィルム、繊維、各種容器、パイプあるいは塗付された塗膜その他任意の成型体が可能であつて、防漏作用を必要とする用途すべてに利用することができる。また、本発明のゼオライト粒子含有高分子体を液体で溶解又は分散させることにより流動性を付与すれば、防漏性のペイントやコーティング剤等に広く応用可能である。

次に本発明の実施例について述べるが、本発明はその要旨を越えぬ限り本実施例に限定されるものではない。

実施例

防漏性金属イオン含有ゼオライトの調製

組成 $0.94 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1.92 SiO_2 \cdot xH_2O$ 、平均粒径 1.1μ 、 $100^\circ C$ 乾燥品含水率 14.0% 、比表面積 $664 m^2/g$ の A 型ゼオライトの微粉末乾

燥品各 $250g$ を採取し、 $1/20M$ 硫酸銅水溶液 $1L$ を加えた。得られた混合物を重湯で攪拌下に 5 時間保持した。かかるイオン交換法により得られた銅-ゼオライトは吸引ろ過後硫酸イオンがなくなるまで水洗された。次に水洗済みの銅-ゼオライトを $100 \sim 105^\circ C$ で乾燥した後粉砕して微粉末の銅-ゼオライト転換品を得た。これは 0.73 重量% (無水ゼオライト基準) の銅を含む。イオン交換を繰返し行うことにより 2.3 重量% の銅を含むゼオライトを得て、以下の防漏性評価で用いた。

同様にして A 型ゼオライトを用いてスズ 1.1 重量%、銀 1.20% を含有するゼオライトを調製し、下記の実験に用いた。

シートの製造及び防漏性の評価

上記で得たスズ、銅、銀を各々含有する A 型ゼオライトをポリエチレンベレフトに表 3 に示す量で混入し、これを押出してシートを作つた。

得た各シートを港湾の海水中、水面下 $1m$ 23 日間浸漬した後引き上げてアオサ及びフ

ジツボの付着状況を観察した。結果を表 3 にまとめて示す。

防漏性金属を含有しないゼオライト (つまり Na 含有) を混入した対照品及びゼオライトを混入しないプリンク品に比べて、本発明のシートの防漏性が良いことが明らかである。とくにスズを用いた場合の効果が顕著である。

表 3

シート番号	金属	ゼオライト混入量 (重量%)	防漏効果の所見	評価	
				日陰側	日肉側
1	Ba	3	アオサ少量付着、日陰ではフジツボの付着なし	4	4
2	Ba	2	日向でフジツボの付着ややあり	4	3
3	Ag	3	アオサ及びフジツボ付着	3	2
4	Cu	3	フジツボの付着多	2	1
5	Na	3	フジツボの付着多	2	1
6	プリンク	—	アオサ、フジツボ付着多	2	1

※ 評価 5 : 付着物なし

4 : 付着面積 10% 以下

3 : " $10 \sim 40\%$

2 : " $40 \sim 70\%$

1 : " $70 \sim 100\%$